

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127701

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 59/00

C08L 59/00

C08K 13/02

(21)Application number : 06-287151

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1994

(72)Inventor : KAMIYA SHUNJI
YAMAMOTO MINORU

(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyacetal resin compsn. excellent in melt flowability and thermal stability by compounding a specific polyacetal resin with a specified amt. of a substance selected from the group of substances including an antioxidant.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. polyacetal resin which contains 50-5,000ppm polyacetal oligomer having a content of comonomer (e.g. 1,3-dioxolane) units of 2-10mol% and which contains a residual catalyst (e.g. BF₃) in an amt. of 3-11ppm in terms of fluorine is compounded with 0.1-10 pts.wt. at least one substance selected from among an antioxidant, a polymer or compd. having a formaldehyde-reactive nitrogen atom, a formic acid acceptor, a weather (light) stabilizer, and a mold release agent or a lubricant (e.g. a hindered phenol antioxidant), 0-60 pts.wt. at least one substance selected from among a reinforcement, a conductive material, a thermoplastic resin, and a thermoplastic elastomer (e.g. an inorg. filler), and 0-5 pts.wt. pigment.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-127701

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	LML			
C 0 8 K 13/02	LMP			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-287151

(22)出願日 平成6年(1994)10月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 神谷 俊児

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山本 実

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 コモノマー挿入量が2～10m o 1 %のポリ
アセタールオリゴマーを50～5000ppmとフッ素
を3～11ppm含有する触媒残渣とを含有するポリ
アセタール樹脂と(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反
応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候
(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種と
(B)補強材、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラ
ストマーをの少なくとも1種と(C)顔料からなる、流動
性と熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物。

【効果】 特殊なポリアセタール樹脂を用いることによ
り、各種添加剤、各種配合材を配合して流動性と熱安定
性に優れた組成物を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コモノマー挿入量が2～10mol%のポリアセタールオリゴマーを50～5000ppmとフッ素を3～11ppm含有する触媒残査とを含有するポリアセタール樹脂100重量に対し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1～10重量部と(B)補強材、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種0～60重量部と(C)顔料0～5重量部含有してなることを特徴とする、流動性と熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤の1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物がポリアミド樹脂、アクリルアミド及びその誘導体又はそれらと他のビニルモノマーとの重合体、アミド化合物の1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 ギ酸捕捉剤がアミノ置換トリアジン、アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、アルカリ金属またはアルカル土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシドの1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 耐候(光)安定剤がベンゾトリアゾール系物質、蔞酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 離型(潤滑)剤がアルコール脂肪酸およびそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10～500であるオレフィン化合物、シリコンの1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 補強剤が無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維の1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 導電剤が導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、未硬化のエポキシ樹脂のすくなくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 熱可塑性エラストマーがポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーの少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1のポリ

アセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は流動性、熱安定性に優れたバランスの良好なポリアセタール組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は機械的物性、耐疲労性、摺動特性に優れた樹脂であるため自動車、電気機器、建材等の多様な分野に広く使用されている。しかしながら、ポリアセタール樹脂の用途拡大に伴い、品質に対する要求がますます高度化している。その要求特性として成形加工性の改善が挙げられる。射出成形の際、ポリアセタール樹脂は比較的速い結晶化速度を有し、結晶化度が高いため、無定形樹脂に比べて成形歪を生じやすい。特に複雑な形状の成形品や薄肉厚の成形品を成形する目的あるいは成形サイクルを短縮する目的に対しては必ずしも充分ではなく、流動性の改善が必要となる。

【0003】ポリアセタール樹脂の成形加工性を改善する方法として、ポリアセタール樹脂に他の成分を添加・配合することによってポリアセタールの熔融流動性を向上させる試みがなされている。他の成分として、特公昭37-8816号公報ではポリアルキレングリコール類を、特公昭52-3754号公報では脂肪族アルコールのエステルを、特開昭60-90248号公報ではビスフェノール誘導体を、特開平4-239566号公報では液状エチレン- α -オレフィンランダム共重合体を添加した組成物が提案されている。

【0004】しかし、これらの組成物はポリアセタール樹脂の流動性向上が認められるが、成形品の機械物性を低下させるばかりでなく、熱的安定性の悪化が認められて実際的ではない。また、熱安定性を改良する方法として特公昭63-24609号公報では、ポリアセタール重合体に対して不溶性の液体媒体中で処理することにより、熱安定性が改良されているが流動性において十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の課題を考慮して、本発明はポリアセタール樹脂が本来有する機械的物性を低下させることなく熔融流動性を向上し、熱安定性に優れたバランスのよいポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリアセタール中にオリゴマーとフッ素を含有する触媒残査が所定の割合で含有することにより、上記目的を達成しうるポリアセタール樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は：

① コモノマー挿入量が2～10mol%のポリアセタールオリゴマーを50～5000ppmとフッ素を3～11ppm含有する触媒残査とを含有するポリアセタール樹脂100重量に対し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1～10重量部と(B)補強材、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーをの少なくとも1種0～60重量部と(C)顔料0～5重量部含有してなる流動性と熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を提供する。また、

② 酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤の1種以上である点にも特徴を有する。また、

③ ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物がポリアミド樹脂、アクリルアミド及びその誘導体又はそれらと他のビニルモノマーとの重合体、アミド化合物の1種以上である点にも特徴を有する。また、

【0008】④ ギ酸捕捉剤がアミノ置換トリアジン、アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、アルカリ金属またはアルカル土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシドの1種以上である点にも特徴を有する。また、

⑤ 耐候(光)安定剤がベンゾトリアゾール系物質、蔭酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の1種以上である点にも特徴を有する。また、

⑥ 離型(潤滑)剤がアルコール脂肪酸およびそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10～500であるオレフィン化合物、シリコーンの1種以上である点にも特徴を有する。また、

【0009】⑦ 補強剤が無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維の1種以上である点にも特徴を有する。また、

⑧ 導電剤が導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維の少なくとも1種である点にも特徴を有する。また、

⑨ 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、未硬化のエポキシ樹脂のすくなくとも1種以上である点にも特徴を有する。また、

(10) 熱可塑性エラストマーがポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーの少なくとも1種である点にも特徴を有する。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリアセタール樹脂とはホルムアルデヒド単量体、またはその3量体(トリオキサン)もしくは4重体(テトラオキサン)等と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマル等環状エーテルとから製造された炭素数2～8のオキシアルキレン単位を0.1～20重量%含有するオキシメチレンポリマー

である。特に、トリオキサンと1,3-ジオキソランの組み合わせから得られたポリアセタール樹脂が好ましい。

【0011】該ポリアセタール樹脂に含有されるポリアセタールオリゴマーはオキシメチレンを主構成単位とし、2～10mol%(対オキシメチレン単位モル数)のコモノマー挿入量(オキシエチレン単位モル数)を有するアセタール重合体である。コモノマーは隣接する炭素原子が2個以上のオキシアルキレン単位を有する環状エーテルであり、例えば、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマル等が挙げられる。最も好ましいコモノマーは低触媒量で高活性な1,3-ジオキソランである。そのオリゴマーはMnが500～3000(Mn;数平均分子量)の低分子量体であり、化学的・熱的に比較的安定である。

【0012】ポリアセタール樹脂組成物に含有するオリゴマー量は50～5000ppm、好ましくは100～1000ppm、特に好ましくは300～600ppmが適している。このオリゴマー含有量が50ppm未満では流動性の低下がみられ、5000ppmを越えると、熱安定性を損なってしまう。フッ素を3～11ppm含有する触媒残査とは、重合開始剤として用いた三フッ素は3～11ppm、好ましくは3～8ppmである。3ppm未満では流動性を改良する効果が得られないし、11ppmを越えると加工時にポリアセタール樹脂自体を分解させ、熱安定性の低下の原因となり好ましくはない。

【0013】本発明のポリアセタール樹脂の調製はオリゴマー量と重合触媒由来のフッ素含有両所定の範囲内であればいかなる方法でもよく、オリゴマーを所定の範囲で添加して調整しても良い。詳細な方法は実施例で述べる。本発明で用いられる酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種は0.1～10重量部の範囲で使用される。0.1重量部未満では、各添加剤の添加目的が達せられず好ましくないし、10重量部を越えると熱安定性の低下が著しく好ましくない。各添加剤について具体例を挙げて説明する。

【0014】酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、例えば、n-オクタデシル-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサジオールビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、

【0015】1,4-ブタンジオールビス-(3-

10

20

30

40

50

(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、トリエチレングリコールビス(3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、

【0016】N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、

【0017】3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス(2-(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良く何等制限するものではない。特にトリエチレングリコールビス(3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンが好ましい。

【0018】ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物としては、(イ)ポリアミド樹脂が挙げられる。ポリアミド樹脂の例としては、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等及びこれらの共重合物、たとえばナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等が挙げられる。また、(ロ)アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる第一級アミド含有量が1.4~10ミリモル-ポリマー1gのポリβ-アラニン共重合体も挙げられる。これらポリマーは、特開昭63-118328号公報、特開平3-234729号公報記載の方法により製造できる。

【0019】(ハ)アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラシカル重合触媒の存在下で重合して得られる重合体も挙げられる。これらポリマーは、特開平3-28260号公報記載の方法により製造できる。

(二)アミド化合物が挙げられる。アミド化合物の例としては、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸又は芳香

族モノカルボン酸、ジカルボン酸と脂肪族モノアミン、ジアミン、又は芳香族モノアミン、ジアミンとから生成される。ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミド、キシリレンジアミン-ジエルカ酸アミド、ジ(キシリレンジアミン-ステアリン酸アミド)セバシン酸アミド等が挙げられる。特にナイロン6-6、粒径が10μm以下好ましくは6μm以下の(ロ)記載のポリβ-アラニン共重合体、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミドが好ましい。

【0020】酸捕捉剤とは(イ)アミノ置換トリアジンが挙げられる。例えば、グアナミン(2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N'-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、

【0021】2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アメライト)、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン(アメリン)、N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン等である。

【0022】(ロ)アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物が挙げられる。例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等である。

(ハ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩である。上記金属のカルボン酸塩のカルボン酸としては、10~36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、これらのカルボン酸はヒドロキシル基で置換されていてもよい。

【0023】飽和脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、

10

20

30

40

50

セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などが挙げられる。又、アルコキジとして、上記金属のメトキシド、エトキジなどが挙げられる。

【0024】これらギ酸捕捉剤のなかで、メラミン、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物特に温水可溶メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸カルシウム特にカルシウムイオン含有量が1~50ppmのものが好ましい。耐候(光)安定剤としては、ベンゾトリアゾール系物質、蔭酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質が好ましい。ベベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。一方、シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリクアシッドビスアニリド等が挙げられる。

【0025】これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

【0026】4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

【0027】4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,

2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、

【0028】 α , α' -ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-*p*-キシレン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリレン-2,4-ジカルバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1,6-ジカルバメート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,4-トリカルボキシレート等が挙げられる。

【0029】上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質、蔭酸アニリド系物質との組合が最も好ましい。離型(潤滑)剤としては、アルコール、脂肪酸およびそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンが好ましい。

【0030】アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールであり、例えば1価アルコールの例としては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-イソヘプチルイシウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-ラチルステアリンアルコール、ユニリンアルコールが挙げられる。

【0031】多価アルコールとしては、2~6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイ

ト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールの中から選ばれた1種以上である。

【0032】又脂肪酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪酸族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸セトレン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸及びかかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

【0033】上記脂肪酸エステル化合物の内、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルである。これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。何等制限するものではない。

【0034】例えば、モノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。またほう酸等で水酸基が封鎖されていても良い。好ましい脂肪酸エステル化合物を例示すると、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、

【0035】ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールトリパルミテート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、

【0036】ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモ

ノパルミテート、ソルビトールジパルミテート、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビトールトリベヘネート、ソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。

【0037】また、ほう酸等で水酸基を封鎖した脂肪酸エステル化合物としてグリセリンもの脂肪酸エステルのほう酸エステル(特開昭49-60762号公報)がある。これらの脂肪酸エステル化合物はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上の混合物であっても良い。

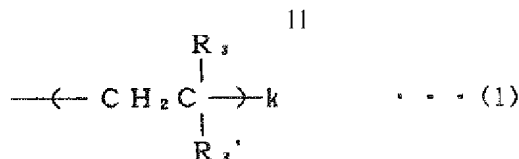
【0038】ポリオキシアルキレングリコールとして、例えば第一グループとして、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー等が挙げられる。これらの重合モル数の好ましい範囲は5~1000、より好ましい範囲は10~500である。

【0039】第二のグループは、第一のグループと脂肪酸アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル(エチレンオキシド重合モル数5~50)、ポリエチレングリコールセチルエーテル(エチレンオキシド重合モル数5~20)、ポリエチレングリコールステアリルエーテル(エチレンオキシド重合モル数5~30)、ポリエチレングリコールラウリルエーテル(エチレンオキシド重合モル数5~30)、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル(エチレンオキシド重合モル数5~30)、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル(エチレンオキシド重合モル数2~100)、ポリエチレングリコールオキチルフェニルエーテル(エチレンオキシド重合モル数4~50)等が挙げられる。

【0040】第三のグループは、第一のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート(エチレンオキシド重合モル数2~30)、ポリエチレングリコールモノステアレート(エチレンオキシド重合モル数2~50)、ポリエチレングリコールモノオレエート(エチレンオキシド重合モル数2~10)等が挙げられる。これらのポリアルキシレングリコール類の中では第一のグループがより好ましい。

【0041】平均重合度が10~500であるオレフィン化合物としては、一般式(I)：

【化1】



(R₁、R₂は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一であっても異なっても良い。k=10~500である。)で表される少なくとも1種のオレフィン単位から構成されるオレフィン化合物である。上式において、アルキル基としては、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、

ポリエチレン単位 $\text{---} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_k \text{---}$

ポリプロピレン単位 $\text{---} \left(\text{CH}_2 \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array} \right)_k \text{---} \quad \dots (2)$

水添1, 2-ポリブタジエン単位 $\text{---} \left(\text{CH}_2 \text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \end{array} \right)_k \text{---}$

【0043】本発明に用いられるオレフィン化合物は、1種のオレフィン単位から構成される化合物、又は、2種以上の異なるオレフィン単位から構成される化合物のいずれであっても構わない。即ち、例えば、ポリエチレン単位とポリプロピレン単位とから構成される。ブロック構造、又は、グラフト構造を有するオレフィン化合物も、本発明のオレフィン化合物に含まれる。

【0044】オレフィン化合物の構造はグラフト構造に比べて線状構造である方が好ましい。オレフィン化合物を構成するモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ブテン、1-ヘキサン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表わされるジオレフィン系モノマーがある。

【0045】本発明に用いるオレフィン化合物はこれらのオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であっても構わない。オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は、本オキシメチレン重合体組成物の熱安定性の向上の観点より、慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素不飽和結合を極力少なくした。オレフィン化合物を用いる方が好ましい。オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の平均重合度kは10~500の間にある必要がある。平均重合度kが10より小さい場合は、長期潤滑特性が低下し、又、成形性金型汚染性へも悪影響を与える。kが500より大きい場合は、初期潤滑特性が大きく低下してしまう。

【0046】オレフィン単位の平均重合度kは15~300の間にあることが好ましく、更には、20~100

*ル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアシル基等があり、アリール基としては、例えばフェニル基、p-ノニルフェニル基、ベンジル基、p-オキチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、ベンジル基、p-ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。又、エーテル基としては、例えば、エチルスーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等がある。

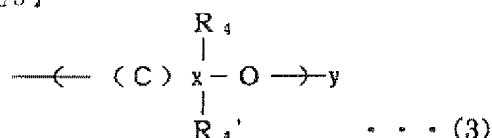
【0042】好ましいオレフィン単位としては式(2)のものが挙げられる。

【化2】

の間にあることがより好ましい。更には、好ましいオレフィン化合物として、エーテル基で変性されたオレフィン化合物を用いることができる。エーテル基とは式(3)で表されるポリアルキレンオキサイド単位から構成される。摺動性向上の観点から、エーテル基を構成するポリアルキレンオキサイド単位は、オキシメチレン重合体の片末端を構成するポリアルキレンオキサイド単位と同一であることがより好ましい。

【0047】

【化3】



(R₁、R₂は水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なっても良い。また、異なる炭素原子に結合したR₁、R₂も各々同一であっても異なっても良い。x=6、y=1~1, 000である。)

【0048】本発明で用いられる補強材、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種は0~60重量部の範囲で使用される。60重量部を越えるとポリアセタール樹脂本来の物性低下と共に熱安定性が低下し好ましくない。各材料について具体的例を挙げて説明する。補強材として無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維が好ましい。

【0049】無機フィラーとしては、タルク、ナイカ、ウォラストナイト、アスベスト、クレー、ベントナイト、ケイソウ土、セラミックファイバー及びロックウールなどが挙げられ、特にタルク、ウォラストナイトが好

ましい。無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維はシラナカップリング剤含有ポリウレタンエマルジョンで処理されていてもよい。該シラナカップリング剤がアミノアルキルシランが望ましく、例えば、 δ -アミノプロピメトレエトキシシラン、 δ -(N-アミノエチル)アミノブチルトリエトキシシラン、 δ -(N-メチルエチル(N-アミノエチル)アミノイミノブチルトリエトキシシラン、ビス γ -N-プロピルジエチルアミノプロピルジメトキシシラン、

【0050】ビス β -(N-アミノエチル)ジエトキシシラン、 β -N-エチルアミノアミノエチルトリメキシシラン、 γ -プロピル(N-アミノエチル)アミノトリルトキシシラン及び β -N-エチルアミノエチルトリ β -メトキシエトキシシランが挙げられる。

【0051】ポリウレタンエマルジョン中のウレタンを構成するイソシアネート化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添加2, 4-トルイレンジイソシアネート、水素化4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチネメタンp, p'-ジイソシアネート、ジエチルフマレートジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添加キシリレンジイソシアネートのごとく非黄変型ジイソシアネートや2, 4-トルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニルメタンイソシアネート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリチメレンポリフェニルイソシアネートのごとく芳香族多イソシアネートが挙げられる。

【0052】また、ポリヒドロキシ化合物として、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、ダイマー酸などのカルボン酸とチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパンなどのヒドロキシ化合物のポリエステルやエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テスラヒドロフランなどのアルキレンオキシドを開環して得られたジオール又はグリセリン、ネオペンチル、トリメチロールプロパン、ゾルビットなどの多価アルコールに上記アルキレンオキシドを不可したポリオール及びエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリットなどの単一ポリオールが挙げられる。

【0053】導電材として、導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維が好ましい。導電性カーボンブラックは粒子径が小さいか、又は表面積が大きく鎖状構造の発達したものが好ましいが、フタル酸ジブチル(以下、DBPと略記する)吸油量が200ml/100g維持用のものであることが必要である。例えば、トーカブラツ

ク#4500(吸油量が230ml/100g、東海カーボン(株)製)、#450、#3750(吸油量が245ml/100g、三菱化成(株)製)、ケツチエンブラック(吸油量;480ml/100g、ライオン-アクゾ社製)、プリンテックスXE2(吸油量が370ml/100g、デグッサ社製)などが挙げられる。金属粉末又は繊維に使用される金属として鉄、ニッケル、銅、銀、ステンレスなどが挙げられる。

【0054】熱可塑性樹脂としてポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、ポリオレフィン、オレフィンとビニル化合物のコポリマー及びこれらの変性物が挙げられる。ポリオレフィンは例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等が挙げられる。オレフィンとビニル化合物のコポリマーには、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィンと酢酸ビニル、蟻酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニル化合物とのコポリマー等が挙げられる。

【0055】ポリオレフィン樹脂の変性物は、ポリオレフィンに過酸化物等の反応材を作用させることによりポリマー反応を起こさせ、カルボキシル基等の極性基を付加したポリオレフィンである。例えば、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和有機酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和有機酸の無水物;マレイン酸モノメチル、アクリル酸メチル等の不飽和有機酸のエステル;フマル酸モノアミド、アクリル酸アミド等の不飽和有機酸のアミド;イタコン酸イミド等の不飽和有機酸のイミド等やポリスチレン、スチレン-共重合体、ポリメチルメタアクリレート、これらの中で特に低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンにポリスチレンまたはスチレン-アクリロニトリル共重合体をグラフトしたものが好ましい。

【0056】アクリル樹脂としては、メタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体のいずれも用いることができる。該メタクリル酸の炭素数1~6のアルキルエステルの単独重合体、特にポリメタクリル酸メチルが好適である。一方メタリル酸エステルの共重合体としては、メタリル酸の炭素数1~6のアルキルエステルの中から選ばれた2種以上を共重合してなるもの、特にメタクリル酸メチルとメタクリル酸の炭素数2~6のアルキルエステルとの共重合体及びメタクリル酸メチルとアクリル酸の炭素数1~6アルキルエステルとの共重合体も用いることができる。

【0057】さらに、メタクリル酸の炭素数1~6のアルキルエステルの単独重合体又は前記のランダムもしくはブロック共重合体に、メタクリル酸の炭素数1~6の

10

20

30

40

50

アルキルのアルキルエステル又はアクリル酸エステル、好ましくはアクリル酸の炭素数1～6のアルキルエステルをグラフト重合したもの、とくにポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルとアクリル酸の炭素数2～6のアルキルエステルとのランダム若しくはブロック共重合体又はメタクリル酸メチルとアクリル酸の炭素数1～6のアルキルエステルとのランダム若しくはブロック共重合の主鎖に、メタクリル酸の炭素数2～6のアルキルエステル又はアクリル酸の炭素数1～6のアルキルエステルをグラフト重合させたグラフト共重合体も好ましく使用することができる。

【0058】又、ゴム状コアとメタアクリル酸エステル重合体のシェルを有する多相ポリマーも含まれる。ゴム状コアを構成するモノマーとしてはブチジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエンや炭素数2～8であるアルキルアクリレート、例えばエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができ、これらは2種以上を併用しても良い。

【0059】スチレン系樹脂としては、スチレン重合体、 α -メチルスチレン重合体、スチレン及び/又は α -メチルスチレンとアクリルニトリルとの共重合体及び、スチレン及び/又は α -メチルスチレンとアクリルニトリルとブタジエンとの三元共重合体などが挙げられる。

【0060】ポリカーボネート樹脂は、芳香族二価フェノール、分子内に2個の水酸基をもつ脂環式炭化水素若しくは脂肪族炭化水素又はこれらの混合物から誘導されるものである。該芳香族二価フェノールとしては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-プロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【0061】又は、分子内に2個の水素基をもつ脂環式炭化水素としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ブタン、4,4'-ジヒドロキシシクロヘキシルエーテル、4,4'-ジヒドロキシシクロヘキシルフィドなどが挙げられる。分子内に2個の水素基をもつ脂肪族炭化水素としては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどが挙げられる。該ポリカーボネート樹脂は、これらの化合物とホスゲン又はジフェニルカーボネートとの反応により得ることができる。

【0062】未硬化のエポキシ樹脂としては、モノ又は

多官能グリシジル誘導体が好適である。このようなものとしては、例えば、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、ベヘニルグリシジルエーテル、エチレングリシジルエーテル、ポリエチレングリシジルエーテル、(エチレンオキシドのユニット：2～30)、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリシジルエーテル、(プロピレンオキシドのユニット：2～30)、

10 【0063】ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素添加ゴスフェノールAジグリシジルエーテル、ソルビタンモノエステルジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ジグリセリントラグリシジルエーテル、クレゾールノボラックとエピクロロヒドリンとの縮合物(エポキシ当量：100～400、軟化点：20℃～150℃)などが挙げられる。

20 【0064】熱可塑性エラストマーとしてポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが好ましい。ポリウレタン系エラストマーとして、以下のものが挙げられる。ハードセグメントとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコールとを反応させる事により得られるウレタン、ソフトセグメントとしてポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート等のポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールを組み合わせたポリウレタン系エラストマーがある。

30 【0065】これらのポリウレタン系エラストマーの中では、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンが好ましい。ポリエステル系エラストマーとして、ハードセグメントとしてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート等のポリエステル、ソフトセグメントとしてポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルを組み合わせたポリエステル系エラストマーがある。

40 【0066】これらのポリエステル系エラストマーの中では特にポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。ポリスチレン系エラストマ

ーとして、ハードセグメントとしてポリスチレン、ソフトセグメントとしてポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレン等の水素添加ジエン系を組合せたポリスチレン系エラストマーがある。

【0067】これらのポリスチレン系エラストマーの中では特にポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体及びポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体が好ましい。ポリアミド系エラストマーとしてハードセグメントとしてナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ソフトセグメントとしてポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエチレンアジバート、ポリブチレンサクシネート等のポリエステルを組み合わせたポリアミド系エラストマーがある。これらのポリアミド系エラストマーの中では特にナイロン6-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

【0068】本発明で用いられる顔料は0~5重量部の範囲で使用される。5重量部を越えると熱安定性が著しく低下し好ましくない。顔料としては無機顔料及び有機顔料である。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、酸化鉄、群青、コバルトブルー、燃成顔料、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩やカーボンブラック、アスチレンブラック、ランプブラック等を言う。有機顔料とは縮合ウソ系、イソインドリン系、ジスアゾ系、モノアゾ系、アンスラキノ系、複素環系、ペンノン系、キナクリドン系、チオインジコ系、ベリレン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系等の顔料である。本発明組成物には、本発明の効果を損なはない範囲で他の添加剤、例えば核剤、熱硬化性樹脂などを添加しても良い。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示すが、これらは本発明の範囲を限定しない。実施例中の用語、及び測定法は次の通りである。％及びppmは全て重量を示す。

① ポリアセタールオリゴマー含有量：ポリマー10gをオートクレープに入れ、15％メタノール水溶液（pH=1.0、アンモニア水で調整したもの）100mlを加えて120℃で4時間抽出処理した後、100~80℃の時にポリマー固形物をろ過して除き、液を室温（10~30℃）で24~48時間放置した。析出した白い固形物を遠心分離機で分離し、秤量し重量ppmで示す。

【0070】② 三弗化ホウ素系重合触媒由来の弗素含有量：重合ポリマー中に含まれる弗素元素の微量分析を行い、重量ppmで示す。

③ オリゴマー中のモノマー挿入量：特開平6-34583号公報（旭化成工業株式会社）に基いてプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定してシグナルのピーク面積からモノマー含量の定量分析を行う。モノマー量はメチレンオキサイド単位に対するエチレンオキサイド単位のモル比で示す。

【0071】④ 流動性：表1の組成物からなる試料を用いて下記条件に設定した成形機で1mm t×6mm wを成形してその流動長（充填された長さ）から流動性を評価した。シリンダー温度200℃、射出圧力980 kgf/cm²、金型温度80℃。

⑤ 熱安定性：得られた試料をシリンダー温度220℃に設定した3オンス成形機で試験片を成形する際、試験片表面にシルバーストリークの発生するまでの限界滞留時間（分）を測定した。

【0072】（実施例1~6、比較例1）熱媒を通すことが出来るジャケット付きの二枚の撓はん羽根を有する5リットル容ニーダを65~90℃の範囲に調整し、2Kgのトリオキサン、分子量調節剤としてメチラール1.14 ml、モノマーとして1, 3-オキシソラン7.5 gを投入した。これに三弗化ホウ素ジエチルエーテルを混合物1モルに対して 8.0×10^{-4} ~ 2.0×10^{-5} モルの範囲で加えて重合を開始した。この重合に際して大気中の水分、酸素などの混入を極力なくすように努めた。次いで20分後にニーダーヘトリブチルアミンの0.1％の水溶液を2リットル加えて反応を停止した。さらに約10％容となるようにメタノールを200 ml加え、100℃で30分から120分間十分に洗浄して内容物を取り出した。内容物をアセトン洗浄後乾燥し、種々のオリゴマー量とフッ素量の試料を作成し、ベースポリマーとした。

【0073】各ベースポリマーにトリエチレングリコールビス（3-（3-tertブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）0.3重量部、ポリ-β-アラニン共重合体0.1重量部、カルシウムイオン含有量15ppmのステアリン酸カルシウム0.2重量部、グリセリンモノステアレート0.5重量部を配合し、2軸押出機で造粒した。各試料の流動長と熱安定性を測定し、表1に示した。

【0074】（実施例7、比較例2）実施例5のベースポリマーにオリゴマー測定用に用いたオリゴマーを添加し、ベースポリマーとし実施例1と同様の添加剤を配合、造粒し、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示した。

（比較例3）実施例1においてモノマーにエチレンオキサイドを用い、三弗化ホウ素ジエチルエーテル 8.0×10^{-5} モルを加えて重合して得られた試料に、実施例1と同様の添加剤を配合、造粒し、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示した。

【0075】（比較例4）比較例3のベースポリマーに

オリゴマー測定用に用いたオリゴマーを添加しベースポリマーとし、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示した。

(実施例8～18、比較例5～26) 実施例1、比較例1、比較例4のベースポリマーに実施例1の添加剤を配*

* 合後、表2記載の各種配合剤を配合し、実施例1と同様に造粒し同様の測定を実施し、その結果を表2～4に示した。

【0076】

【表1】

	ベースポリマー			流動長 (mm)	熱安定性 (分)
	オリゴマー		残存フッ素 含有量 (ppm)		
	含有量 (ppm)	モノマー挿入量 (モル%)			
実施例 1	580	2.7	6.0	175	130
実施例 2	350	2.8	4.0	170	140
実施例 3	580	2.6	3.5	172	135
実施例 4	340	2.7	7.8	178	132
実施例 5	450	2.8	5.5	175	135
実施例 6	1000	2.7	9.0	160	120
実施例 7	1000	2.8	5.5	170	130
比較例 1	45	2.7	2.0	110	140
比較例 2	6000	2.8	5.5	175	90
比較例 3	1100	2.7	19	175	80
比較例 4	7000	2.7	19	175	60

【0077】

※ ※ 【表2】

	ベースポリマー	配合剤	流動長 (mm)	熱安定性 (分)
実施例8	実施例1のポリマー	2-〔2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α - α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール 1.0重量部	180	125
比較例5	比較例1のポリマー		110	130
比較例6	比較例4のポリマー		180	55
実施例9	実施例1のポリマー	低密度ポリエチレン(MI:5) 3重量部 メラミン 0.5重量部 ポリエチレングリコール (分子量 2000) 1重量部	170	125
比較例7	比較例1のポリマー		100	125
比較例8	比較例4のポリマー		175	50
実施例10	実施例1のポリマー	低密度ポリエチレン-g-ポリスチレン 5重量部 ペヘニン酸モノグリセリド 2重量部	170	120
比較例9	比較例1のポリマー		100	115
比較例10	比較例4のポリマー		175	55
実施例11	実施例1のポリマー	アクリル系多相ポリマー 20重量部 37:ブタジエン/メタクリレート=7/3 セル:メタクリレート/セル=6/4	100	110
比較例11	比較例1のポリマー		50	105
比較例12	比較例4のポリマー		100	30

【0078】

【表3】

	ベースポリマー	配合剤	流動長 (mm)	熱安定性 (分)
実施例 12	実施例 1 のポリマー	ポリウレタンエマルジョン サイジングガラス繊維 35重量部	45	120
比較例 13	比較例 1 のポリマー		20	120
比較例 14	比較例 4 のポリマー		45	40
実施例 13	実施例 1 のポリマー	ABS樹脂 スタイラック IM-15 20重量部 (旭化成製)	125	115
比較例 15	比較例 1 のポリマー		70	110
比較例 16	比較例 4 のポリマー		120	40
実施例 14	実施例 1 のポリマー	水素添加スチレン系エラストマー タフデック H1052 30重量部 (旭化成製)	100	115
比較例 17	比較例 1 のポリマー		60	115
比較例 18	比較例 4 のポリマー		100	55
実施例 15	実施例 1 のポリマー	ポリカーボネート樹脂 ユーピロン S-2000 10重量部 (三菱ガス化学製)	120	120
比較例 19	比較例 1 のポリマー		65	115
比較例 20	比較例 4 のポリマー		120	50

【0079】

* * 【表4】

	ベースポリマー	配合剤	流動長 (mm)	熱安定性 (分)
実施例 16	実施例 1 のポリマー	タルク 10重量部	110	110
比較例 21	比較例 1 のポリマー		60	105
比較例 22	比較例 4 のポリマー		105	30
実施例 17	実施例 1 のポリマー	ケッチェンブラック EC 5重量部 (ライオン・アクトソ製) エポキシ樹脂 2重量部 (AER ECN-200 旭化成製)	150	110
比較例 23	比較例 1 のポリマー		90	105
比較例 24	比較例 4 のポリマー		145	45
実施例 18	実施例 1 のポリマー	エチレン/プロピレン重合体 5重量部 エチレン重合度: 60 プロピレン重合度: 60	185	125
比較例 25	比較例 1 のポリマー		110	130
比較例 26	比較例 4 のポリマー		185	70

【0080】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によると、ポリアセタール樹脂中にオリゴマーとフッ素を含有する触媒残渣が所定の割合で含有させることにより、ポリアセ

タール樹脂が本来有する機械的物性を低下させることなく熔融流動性を向上し、熱安定性に優れたバランスのよいポリアセタール樹脂組成物を提供できる。